



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	懸濁物質との吸着凝集による油滴の沈降
Author(s)	梶原, 昌弘; KAJIHARA, Masahiro; 松岡, 光明 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 29(3), 259-269
Issue Date	1978-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23653
Type	departmental bulletin paper
File Information	29(3)_P259-269.pdf



懸濁物質との吸着凝集による油滴の沈降*

梶原昌弘**・松岡光明**

Settling of Oil Particles Adsorbed on Suspended Matter*

Masahiro KAJIHARA** and Mitsuaki MATSUOKA**

Abstract

Experiments were carried out using filtered seawater with an addition of Siberian crude oil and montmorillonite in it. Seawater bottles after shaking were allowed to stand, then seawater was separated into upper and lower samples. The latter one which contained settled and/or suspended flocks of oil and montmorillonite was filtered by a HAWP filter (pore size: 0.45μ). Oil in both sampled waters were extracted into n-Hexane and the absorbance was measured by a spectrophotometer at 255 nm. Under the same concentrations of crude oil and montmorillonite but different shaking times, the filtered residue and the amount of oil on the filter reached a constant of a certain value of the shaking time. This may be caused by a limit of the size of oil particles formed in seawater, when the shaker was used. The result, therefore, also suggests that the size distribution of oil in seawater plays an important role for the settling of oil. When the experiments were performed under different concentrations of oil and montmorillonite, the settled oil on the filter was abruptly increased in the small range of the ratio (montmorillonite / crude oil). And over this ratio, the increasing tendency of settled oil became weak, and it appeared to reach a constant although the results of the experiment were scattered.

Theoretically, the flocculent particles being composed of solid grains, oil and water will settle under the following conditions,

$$\frac{a}{b} > \frac{\rho_c - \rho_b}{\rho_a - \rho_c}$$

where a and b are the volume proportions of the solid grain and oil in the flocculent particles, and ρ_a , ρ_b and ρ_c are the densities of the solid grain, oil and water respectively. The proportion of water in the flocculent particles is not a condition for settling, and only takes part in the speed of settling when the flocculent particle is settling. In addition to the condition mentioned above, $(a/b) =$ and $(a/b) <$ mean the conditions of suspension and floatation respectively.

If we give the values as $\rho_a = 2.5$, $\rho_b = 0.85$ and $\rho_c = 1.02$, the ratio of the volume proportion (a/b) becomes 0.11. This corresponds to the ratio of the weight proportion approximately 0.34. The experimental result showed that even at the small value of $(a/b) = 0.1$ (weight proportion), the amount of the settled oil

* 北海道大学水産学部北洋水産研究施設業績第101号
(Contribution No. 101 from the Research Institute of North Pacific Fisheries, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

** 北海道大学水産学部北洋水産研究施設
(Research Institute of North Pacific Fisheries, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

on the filter became 63 % as shown in Figure 5. One of the reasons which brought a difference between the values of the theory and the experiment was originated from the value of (a/b) in figure that took the weight proportion which was added into seawater. Thus, it was not the value in the flocculent particles. However, the main reason is due to the ill-balanced compositions of oil and montmorillonite in the flocculent particles formed in the bottle. That is, during the processes of adsorption, different forms of settling, suspending and floating particles are formed at the same time.

In nature, if fine oil particles especially in a state of the low particle number concentration or in an isolated state exist in the sea, the oil particles may be repeatedly forced the motion of sinking and floatation due to the wind wave and wave crest action, such as an air bubble in the surface layer. Therefore, it may be possible that the oil particles will adsorb many suspended particles in the sea and then will form the flocculent particles to be settled.

緒 言

近年我国においても、タンカーの海難やオイルタンクの事故等による不慮の災害が発生し、海洋に多量の油を流出させている。また船舶からの廃油、ビル排水、石油化学工場の排水、さらには都市排水中に含まれて海洋に流出する油分もかなりの量に達するものと考えられる。これらの流出油は海洋生物のへい死、油臭魚貝類の発生、養殖施設の被害等々、直接、間接的に長期間に亘って影響をもたらしている¹⁾。不幸にして大量の油が海面に流出すると、油類の揮発成分が揮発し、低沸点成分は海水中に溶解するが、残存部分は物理、化学、生物作用を含めたいわゆる風化作用 (weathering)²⁾ を受けつつ変質し、主として海面を漂流する。この際、流出油類の成分・組成比によって種々のエマルジョンを形成する³⁾。流出した2万トンもの原油が沈降したり、氷海で一旦沈降した後に水温上昇に伴なって再び浮上したと云う報告⁴⁾ もあるが、一般には前述の変質過程の間に流出油は単に海面を漂流するばかりではなく、動物プランクトンに取り込まれたり⁵⁾、あるいは海水中の懸濁粒子に吸着して見掛け上の比重増加をまねき、沈降するものもあるであろう。タンカー「アロー号」座礁事故の際にも、 $5\mu\sim 1\text{mm}$ 、中には2mmに達する大きさの油滴が鉛直的に存在していたことが測定されている⁶⁾。このような油滴の沈降過程、とりわけ非生物的な過程に関する研究は余り多くない。古く Poirier と Thiel⁷⁾ は11種類の堆積物を用い、油滴がこれらの堆積物の種類によって球状、薄片状、あるいは糸状等の不規則な吸着形態で沈降することを述べ、さらに堆積物粒子が大きいと捕捉される油量が少なくなることを報告している。このような吸着現象を応用し、「トレーキャニオン号」の海難事故に際しては、海面に浮遊する油の除去に天然チャークと1%-ステアリン酸ナトリウムの混合物を散布している⁸⁾。また各務らは含水廃油水の油の除去のため、モンモリロナイトに硫酸バンドや無機塩化物などの凝集剤や助剤を併用し、その除去効果を研究している⁹⁾。本研究では、油類の海水中における沈降の物理的なメカニズムに主眼をおき、海水中の懸濁粒子濃度や油の濃度を变化させた場合の沈降の度合を実験し、若干の考察を加えて報告する。

試 料

懸濁粒子 海水中に懸濁する粒子は形状・組成ともに多様であるが、量的にはデトリタスが多い。しかし、この実験では入手が容易であり、かつ海水中に一般に存在するモンモリロナイト (群馬県松井町産出) を懸濁粒子として使用した。

海水 噴火湾の表層水を採水し、実験に際してはその都度ミリポアフィルター (HAWP) によって濾過し使用した。なお塩分濃度の調整は特に行なわなかったので試水によって異なるが、その変動巾は全実験を通じ 29.58~33.51 % (平均 32.07 %) であった。

原油 シベリア産原油を用いた。

海水中におけるモンモリロナイトの挙動

モンモリロナイトは海水のような電解溶液中で凝集する性質がある¹⁰⁾。従って海水中に懸濁させた場合には、水分を吸収して膨潤するとともに凝集現象が加わって乾燥粉末時とは異なった粒径組成となり、沈降に影響を与える。そこで後述の実験に先立ち、海水中でのモンモリロナイトの凝集沈降を把握するために、次の予備実験を行なった。

濾過海水 500 ml を満した 2 l の広口瓶 7 本にモンモリロナイトを各々 90 mg 秤量して加え、振とう機によって 10 分間上下に振とうさせ、海水とモンモリロナイトを十分に混合させる。この試水を一定時間静置し、瓶上層の上澄み液と瓶下層から約 100 ml の試水をサイフォンにより採水する。この際下層水の採水に際しては特に沈澱物を擾乱吸引することのないよう留意した。そしてこれらの試水は直ちにコールターカウンター (TA-II) によって粒径分布の測定に供した。なお、使用したアーチュアチューブの孔径は 100 μ 、従って測定される粒径巾は 2.00~32 μ である。Fig. 1 は 1 ml の上澄み液に含まれたモンモリロナイト粒子数の時間変化を粒径別に示したものである。但し、粒径の

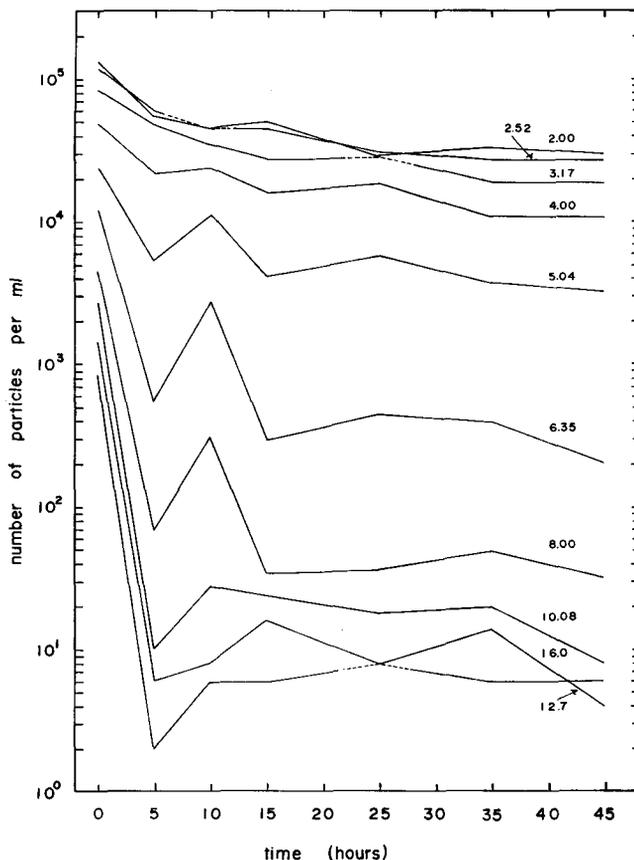


Fig. 1. Time series relations of montmorillonite grain numbers. Adjacent values show the particle diameter.

大きな粒子は粒子数が少ないので省略した。また Table 1 はこれら粒子の総数の変動を示したものである。経過時間の $t=0$ は混合開始時の値でなければならないが、振とうから測定までに時間を要しているため厳密な意味での $t=0$ の値ではない。参考までに付記したものである。粒径別にみた粒子数の時間変動は規則的な減少傾向を伴わず、特に静置後 10 時間の粒子数では粒径によって逆に増加するものもみられる。しかしこれを総粒子数として計算してみると、粒径による増減傾向は相殺され時間とともに減少する。

Table 1. Variations in total number of montmorillonite grains (per ml.)

Hours	Upper sample	Lower sample
0	(430355)	(430355)
5	187920	229080
10	164992	181064
15	147388	156946
25	112272	124584
35	94954	108694
45	91272	111074

さて、既に述べたようにモンモリロナイト粒子は電解溶液中で凝集する性質がある。このように粒子が凝集する場合、粒子数と経過時間との間には次の関係が成り立つものと考えられている¹¹⁾。

$$\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1} = k(t_2 - t_1) \quad (1)$$

ここで n_1, n_2 は t_1, t_2 における粒子数であり、 k は単位時間当りの粒子間の接触数にかゝる定数である。Nomitsu¹²⁾ は重量濃度変化に関しても、凝集現象が二次の化学反応と類似した取り扱いが出来るものと考えて同様の式を導いている。しかし Nomitsu はこの定数が懸濁粒子の形や大きさ、また使用される電解溶液の陽イオンによって異なると考えている。

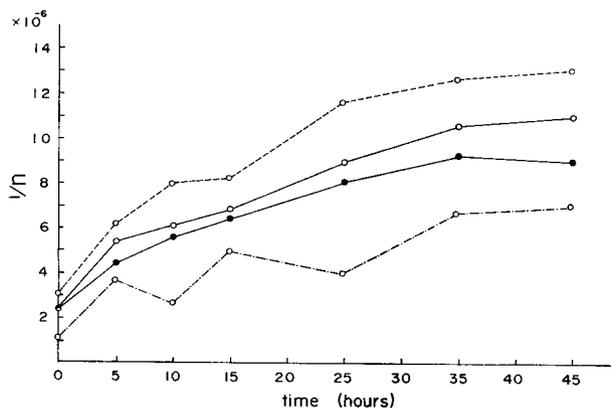


Fig. 2. Relationships between $1/n$ and t showing the aggregation of montmorillonite grains in seawater. Each mark referred to as follows,

- : total numbers in upper samples
- : total numbers in lower samples
- : numbers between the diameter of 2.00–3.17 μ in upper samples
- : numbers between the diameter of 4.00–16.0 μ in upper samples.

さて Fig. 2 は縦軸に粒子数濃度の逆数 ($1/n$), 横軸に経過時間をとって図示したものである。白丸実線は上澄み液, 黒丸実線は瓶下層水中の総粒子数から計算したものである。また白丸破線は上澄み液中の $2.00\sim 3.17\mu$ の粒径の粒子について, 鎖線は $4.00\sim 16.0\mu$ の粒径の粒子から計算したものである。Fig. 1 から予想されるように, 粒径別についての $1/n$ と t との間には (1) 式のような直線関係はみられないが, この傾向は Fig. 2 に破線, 鎖線で示したように, 二つの粒径群で整理してもなお存続する。しかし経過時間 5 時間から 25 時間に至るこれら二つの群の $1/n$ と t との間は逆の関係がみられる。そして総粒子数に関しては上澄み液, 瓶下層水でともに $t=0, 45$ を除くとほぼ直線関係となる。このように個々の粒径に関しては (1) 式は満足されないが, 粒子全体としてみると凝集による粒子数の減少は (1) 式を満足するようになる。もし測定される粒子の粒径が粒子数の多い微粒径粒子にまで及ぶならば, 一層直線関係が明瞭になるものと期待されるであろう。この直線性の悪い $t=0, 45$ の測定値を除き, 最小二乗法によってその関係を求めてみると次のようになる。

$$\text{上澄み水} \quad 1/n = 4.31 \times 10^{-6} + 1.78 \times 10^{-7}t \quad (2)$$

$$\text{瓶下層水} \quad 1/n = 3.82 \times 10^{-6} + 1.60 \times 10^{-7}t \quad (3)$$

ちなみにこれらの式から $t=0$ の粒子数を逆算してみると, 2.32×10^5 及び 2.62×10^5 となり, 前記の Table 1 に付記した $t=0$ の測定値の $0.5\sim 0.6$ 倍となる。測定値が既に凝集の進行状態にある時の粒子数であることを考慮するならば, 測定値より計算値の方が多し等であって矛盾する。この矛盾の生じた原因についてははっきりしないが, 粒子の最小測定粒径が 2μ からであり, また微粒子ほど急速に凝集することと何らかの関連があるのではなかろうか。

原油とモンモリロナイトの吸着

測定方法

1l の広口瓶に 800ml の海水を満し, 秤量したモンモリロナイト, 及びプラスチックシャーレ ($\phi=25\text{mm}$) にピペットで注出して秤量した原油をシャーレのまま加え, 振とう機によって一定時間振とうする。この操作によって, 原油は肉眼で識別できないような微細な油滴となるが, モンモリロナイト粒子に吸着して沈降を始める。試料瓶は振とう後 48 時間静置した後上層の上澄み海水を注意深く抜き取り, 次に沈澱物を含む瓶下層の残余海水をあらかじめ乾燥・秤量したミリポアフィルターで濾過した。上澄み海水及び濾過海水は後述の方法により油分の測定に供した。また濾過フィルターは塩分を除去するために 5%-ギ酸溶液で洗浄し, デシケーターで恒量になるまで乾燥して重量測定を行なった。なお乾燥状態による重量測定の誤差は蒸溜水に浸したフィルターを同時にデシケータに入れ, 比較秤量することによって補正を行なった。

油分の測定は n-ヘキサン抽出, 紫外線分析法により行なった。

まず, 原油濃度 50 ppm の n-ヘキサン水溶液を用い, 分光光度計によって吸光度の波長特性を求め, 適用波長として吸光度変化の小さい 255 nm を選んだ。次に 255 nm の波長のもとで, n-ヘキサンに溶解した原油の濃度 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm の溶液の吸光度を測定し Fig. 3 に示す検量線を得た。吸光度を $-\text{Log } T$, 原油濃度を C とすると次の関係となる。

$$-\text{Log } T = 0.0119 C + 0.00164 \quad (4)$$

一方, 前述のようにして得た油分を含む海水試料は十分に混合し, 100 ml を分液ロウトに移す。指示薬としてメチルオレンジ水溶液を数滴加え, 次に赤色に変化するまで塩酸を加えて pH 4 以下に調整する。n-ヘキサン 40 ml を加えて約 1 分間激しく混合し, 油分を溶解した n-ヘキサン水溶液と海水を分離する。海水には再び 30 ml の n-ヘキサンを加えて前述と同様の操作を行ない, 再び n-ヘキサン水溶液を回収する。この操作を二度繰り返す。回収した油分を溶解した n-ヘキサン水溶液は最終

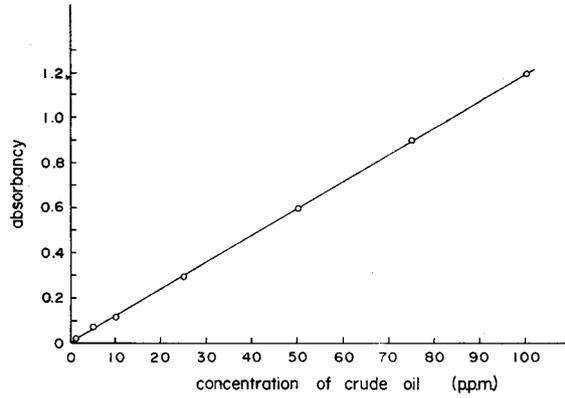


Fig. 3. Relations between concentrations of crude oil in seawater and its absorbance at 255 nm.

的に 100 ml に調整し、石英セルを用いて吸光度測定に供し、油分濃度を算出した。

測定結果

Fig. 4 は海水 800 ml にモンモリロナイト及び原油を各々 80 ml を加え、振とう時間を変えた場合の沈降の度合を示したものである。白丸は上澄み海水を除いた瓶下層水 (265~295 ml) を濾過した時の濾紙上の残留重量であって、沈澱した正味のモンモリロナイトと原油の他に、下層水中に懸濁していたものも含まれている。一方、黒丸で示した沈降した原油量 (F) は、初めに加えた原油量 (T) と測定値から計算した上澄み海水中の油分量 (U) と下層水の濾過海水中に含まれていた油分量 (R) との差、即ち濾紙上の原油量であって

$$F = T - (U + R) \tag{5}$$

から求めた。なお、原油の溶解成分の損失や下層水の濾過に際してはモンモリロナイトに吸着していた油分の一部が吸引によってフィルターを通過していることが考えられるので、このようにして算出された沈降量は実際より少なく見積られている可能性がある。また、濾紙上の残留重量と (5) 式による計算値 (F) との差は、油分の揮発成分がデシケーターで乾燥中に失なわれるのでモンモリロナイトの

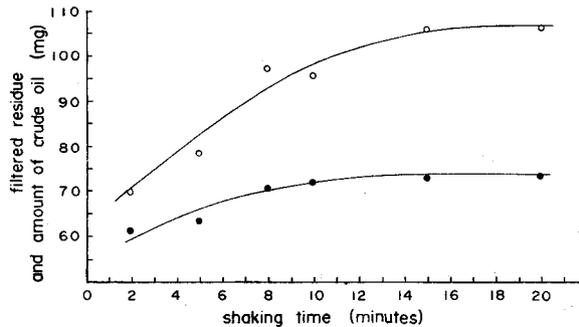


Fig. 4. Filtered residues (○) and amounts of crude oil on the filter (●) calculated from equation (5).

残留量、即ち沈降量とはならない。この実験結果は上述のように正味の沈降量の他に、試水量全体の37%に近い瓶下層に懸濁していた粒子も含んでいる。しかし油滴自体の比重が海水比重よりも小さいことを考慮するとき、この実験結果は振とう時間の違いによる油滴の吸着沈降の傾向を示していると考えて良いだろう。さて、現象的に考えると油滴の吸着沈降は、振とうによって海水中に生成・懸濁する油滴の大きさと、モンモリロナイト粒子と油滴の接触機会数に関係すると考えられる。実験結果によれば、濾過残留量及び沈降した油分は振とう時間の増加につれて一定値に近づいている。これは一定の振とう時間を越えると、生成される油滴の大きさに限界があり、かつまた必要な接触機会数が満たされていることを示していると考えられる。

Table 2. Results of filtered dry weight, and oil content in different amounts of montmorillonite and crude oil.

Montmorillonite (mg)	Crude oil (mg)	Dry weight (mg)	Upper water sample		Lower water sample	
			volume (ml)	oil cont. (ppm)	volume (ml)	oil cont. (ppm)
4.01	39.98	10.19	545	26.64	255	1.43
7.88	39.92	10.88	445	16.71	355	1.28
16.00	39.96	15.43	500	14.16	300	1.19
24.02	40.05	26.50	535	12.50	265	0.83
40.05	39.96	45.79	480	11.47	320	1.64
40.02	4.04	41.46	555	0.49	245	0.89
40.00	8.01	45.93	560	2.50	240	0.57
39.95	15.95	44.87	550	6.25	250	1.25
40.05	24.05	42.81	550	9.36	250	0.97
40.01	39.98	42.99	540	12.52	260	0.88

次に、Table 2 は 800ml の濾過海水に、原油量をほぼ一定にしてモンモリロナイト量を変化させて混入した場合、並びにモンモリロナイトをほぼ一定にして原油量を変化させた場合の実験結果をまとめて示したものである。振とう時間は 10 分間、静置時間は 48 時間である。予想されるように、原油量が一定の場合にはモンモリロナイト量が増加するほど、吸着沈降する油分量の増加のために上澄み水中の油分濃度は減少する。一方、モンモリロナイト量が一定の場合には原油量が増加するにつれて上澄み水中の油分濃度が当然増加している。なお瓶下層水の濾過海水中に含まれる油分は、パラツキがあるもののいずれも低濃度である。この実験結果を用い、(5)式によって沈降した原油量(F)を算出し濾過残留重量との差を試みに求めてみると、モンモリロナイト量が少ない場合には負、つまり沈降した原油量よりも濾過残留重量の方が小さくなる。これは既に述べたように乾燥中の揮発成分の損失によるもので、モンモリロナイト量が多いほど揮発成分は粒子間に閉じ込められるため損失は少なくなる。さて、沈降した原油量にのみ注目してみる。Fig. 5 は海水に加えたモンモリロナイトと原油の比を横軸に、縦軸には沈降の割合として沈降した原油量と初めに加えた原油量の比をパーセントで示したものである。図の左側 4 測定値は Table 2 の原油量一定、モンモリロナイト量変化、右側はモンモリロナイト量を一定、原油量を変化させて得られた実験結果から計算したものである。なお沈降に与えるモンモリロナイト粒子と油滴の接触機会数の影響はここでは考慮していない。まず (montmorillonite/crude oil) が 1 よりも小さい場合に注目してみる。この比が 0.1 では原油の沈降の割合 (F/T) は約 63% であるが、比が 0.2 を越えると急激に増加し 80% となる。さらに比が増大するにつれて (F/T) はより増加する傾向を示している。比が 1 より大きくなると (F/T) の値にはパラツキが目立つが、その値は 77~88% である。このパラツキは Table 2 を参照すると明らかなように、比が 1 よ

り大きい場合の実験結果はモンモリロナイト量を約 40mg におさえ、混入する原油量を約 40mg から 4mg に変らせて得られた結果であり、従って沈降した原油量 (F) の測定誤差が (F/T) の値に大きく作用したためと考えられる。

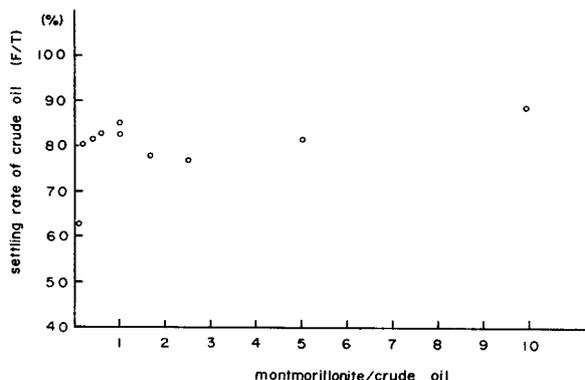


Fig. 5. Settling rates of crude oil for varying ratios of crude oil and montmorillonite.

このように実験結果からみると、原油は (montmorillonite/crude oil) が 0.1 で既に半量以上が沈降し 0.2 では急激に沈降量が増大している。大胆に実験のバラッキを無視するならば、この比の増加とともに (F/T) は漸近的に増加して一定値に近づくものと考えられる。

考 察

静止水中での粒子の沈降速度は、レイノルズ数が 1 以下の場合に次のストークスの法則が成り立つ。

$$\omega = \frac{\rho_p - \rho}{18\mu} \cdot gD^2 \tag{6}$$

ここで ω は粒子の沈降速度、 ρ_p, ρ は粒子及び流体の密度、 D は粒子の直径、 μ は流体の粘性係数、 g は重力加速度である。

前述の実験で生成された粒子は、海水を吸収して膨潤したモンモリロナイト粒子に油滴が吸着し、さらに海水を空隙に内包した凝集粒子と考えられる。そこでこの凝集粒子に占めるモンモリロナイト、油分、海水の容積の割合を a, b, c ($a+b+c=1$)、それらの密度を ρ_a, ρ_b, ρ_c とおくと凝集粒子の見掛けの密度は $a\rho_a + b\rho_b + c\rho_c$ となる。従って凝集粒子の沈降速度は次のようになる。

$$\omega = \frac{gD^2}{18\mu} \{a\rho_a + b\rho_b - (a+b)\rho_c\} \tag{7}$$

$$= \frac{gD^2}{18\mu} \times b\rho_b \left\{ \frac{a}{b} \left(\frac{\rho_a - \rho_c}{\rho_b} \right) + \frac{\rho_b - \rho_c}{\rho_b} \right\} \tag{8}$$

$\omega > 0, \omega = 0, \omega < 0$ が沈降、中立懸濁、浮上の条件となるから、それぞれについて

$$\frac{a}{b} \geq \frac{\rho_c - \rho_b}{\rho_a - \rho_c} \tag{9}$$

によつて凝集粒子の挙動が決定される。凝集粒子に内包される海水の割合は (9) 式からも明らかのように、沈降するか否かには無関係である。従つてモンモリロナイトの海水中における凝集はこゝでは考慮する必要がない。いまこの海水の役割を明確にするため凝集粒子に占めるモンモリロナイトと油分の平均密度を $\bar{\rho}$ で表わし、関係式 $(1-c)\bar{\rho} = a\rho_a + b\rho_b$ を (7) 式に代入すると次の式が得られる。

$$\omega = \frac{gD^2}{18\mu} (\bar{\rho} - \rho_c) (1-c) \quad (10)$$

即ち、凝集粒子が沈降する場合 ($\bar{\rho} > \rho_c$)、内包する海水の容積の割合 c は沈降速度の大きさにのみ関与することが判る。さてモンモリロナイト、原油、海水の密度としてそれぞれ $\rho_a = 2.5$, $\rho_b = 0.85$, $\rho_c = 1.02$ (g/ml) を与えてみると (9) 式の条件は

$$\frac{a}{b} \geq 0.11$$

となりモンモリロナイトと油分の容積比が 0.11 より大きい場合に凝集粒子は沈降し、油分の割合が増加すると浮上することになる。重量比にするとこの限界値は 0.34 である。この値は生成された凝集粒子を構成するモンモリロナイトと油分の容積比ないしは重量比であつて、実験に際して海水に加えられた容積比や重量比ではない。しかし一つの目安と考えることが出来る。実験結果によれば、前述のようにこの重量比の限界値 0.34 よりも小さい 0.1 で既に原油の 63% が沈降している。しかも興味あることは、この (montmorillonite/crude oil) の重量比が大きい場合、測定誤差を考慮してもなお原油の沈降割合は 100% とはなっていない。これは限界値が凝集粒子の構成比であつて実験に際して加えた組成比ではないことにも一因はあるが、主な原因は凝集粒子の生成過程にある。即ち、同一条件のもとで生成される粒子の全てが、同一の (a/b) 比とはならず、沈降、中立懸濁、浮上の三態の粒子が生成されていることに原因がある。勿論 (a/b) 比が大きいほど、沈降条件を満足する粒子は生成され易いであろう。

さて、海洋に油類が流出した場合に、人為的な手段や生物の取りこみ以外に油類が沈降する可能性はあるだろうか。サンタバーバラの海底油田事故の際には、洪水によって運搬された高濃度の懸濁物質との吸着凝集によって油分が沈降したことが報告されている¹³⁾。また波浪の影響が強く作用し、かつ懸濁物濃度が高くなり易い汀線近くや浅海域でも油類の沈降が発生し易い¹⁴⁾。しかし実験結果でみられるように、低い (a/b) 比で油類の沈降が生じていることは、より低濃度の懸濁物濃度のもとでも流出油類の性状によっては沈降の生じる可能性があるだろう。流出油類の中でも船舶から発生するビルジ水、水バラスト、タンク洗浄水等の油性汚水中の油分の性状は、勿論その発生過程——油の種類、発生区分、その汚損状況、洗浄状況、船舶の種類とそれにかゝる海象、気象状況等々——で異なることは云うまでもない。しかし一般にこれらの汚水は油膜を形成したり、微細な油滴を形成することが少なくない。一方、海難事故や陸上の油タンク破損事故等による大量の油類が海洋に流出した場合には、油の種類によっては油濁水を形成したり、oil in water タイプのエマルジョンや water in oil タイプのエマルジョンを形成するが¹⁵⁾、これらの形成過程の中でも海象、気象条件によっては微細な油滴も形成されると考えられる。これらの微細な油滴、とりわけ油滴の粒子数密度の低い、時には孤立した油滴が気泡と同様に波浪や波頭の飛沫運動で強制的に海面下への輸送と浮上¹⁶⁾を繰り返し、その過程の中で海水中の懸濁粒子と吸着凝集して沈降することが考えられるだろう。勿論この沈降する油量は海面を汚濁する量に比較して問題にならない微量であろう。しかし底棲の油臭魚貝類の発生を考える上で、生体による取りこみやその死による海底沈下と同様に無視できないと思われる。

要 約

実験はシベリア原油とモンモリロナイトを加えた濾過海水を用いて行なつた。海水瓶を振とうさせ

た後静置し、海水を上澄み水と下層水に分ける。油とモンモリロナイトの沈降ないしは懸濁状態のフロロックを含む下層水は HAWP フィルター (ポアサイズ: 0.45μ) で濾過した。これら試水の油分は n-ヘキサン溶液に抽出し、吸光度は分光光度計を用い波長 255nm で測定した。原油とモンモリロナイトの濃度を一定とし振とう時間を変えてみると、濾過残留重量とフィルター上の油分量はある振とう時間で一定値に近づく。これは振とう機を使用した場合の海水中に生成される油滴の大きさの限界に原因するものと思われる。この結果は、従って海水中での油滴の粒径分布が油滴の沈降に重要な役割をはたしていることを示唆している。原油とモンモリロナイトの濃度を変えて実験を行なってみると、フィルター上に沈降した油分量は (モンモリロナイト/原油) 比の小さな範囲内で急激に増加している。そしてこの比を越えると、沈降する原油の増加傾向は弱まり、実験結果にバラツキはあるものの一定値に近づくようである。

理論的には、固体粒子、油、水から構成される凝集粒子は次の条件とともに沈降する。

$$\frac{a}{b} > \frac{\rho_c \cdot \rho_b}{\rho_a - \rho_c}$$

こゝで、 a , b は凝集粒子に占める固体粒子と油の容積比、また ρ_a , ρ_b , ρ_c は各々固体粒子、油、水の密度である。凝集粒子に占める水の割合は沈降の条件とはならず、凝集粒子が沈降する場合の沈降の速さのみ寄与する。上記の条件に付け加えるならば、 $(a/b) =$, $(a/b) <$ は懸濁と浮上の条件を各々意味している。

もし $\rho_a = 2.5$, $\rho_b = 0.85$, $\rho_c = 1.02$ を与えてみると、容積比の割合 (a/b) は 0.11 となる。重量比に計算してみると 0.34 である。実験結果は Fig. 5 から明らかなように、 $(a/b) = 0.1$ と云う小さな値ですらフィルター上に沈降した油の量は 63% であった。この理論と実験の差を生じた原因の一つは、図の (a/b) の値が海水に加えた重量比をとっていることにある。従って凝集粒子の値ではない。しかし主な原因は、瓶の中で生成された凝集粒子に占める油とモンモリロナイトの構成の不均一さにある。即ち、吸着の過程で沈降、懸濁、浮上の三態の粒子が同時に生成されていることに原因する。

自然状態で、もし微細な油滴、特に粒子数濃度が低いかあるいは孤立した状態の油滴が存在するならば、表層の気泡と同様に油滴は波浪や波頭の作用で沈降と浮上の運動を繰り返し強制されるだろう。この過程の間に、油滴は海水中の懸濁粒子を吸着し、沈降するような凝集粒子を形成する可能性がある。

終りに、本研究の一部は青森県の委託研究費により実施したことを記し深く感謝する。

文 献

- 1) 村上彰男 (1976). 石油汚染の水産業への影響. p. 22-37. 水産学シリーズ 16, 恒星社厚生閣.
- 2) Inst. Petro. Oil Pollution Anal. Committee (1974). Marine Pollution by Oil. 198 p. Applied Science Publishers Ltd.
- 3) Berridge, S. A., Thew, M. T. and Loriston-Clarke, A. G. (1968). The formation and stability of emulsions of water in crude petroleum and similar stocks. *Scientific Aspects of Pollution of the Sea by Oil*. 35-59. Proceedings of a Symposium held on 2 Oct. 1968.
- 4) Nelson-Smith, A. (1972). Behaviour of oil at sea. p. 80-84. In Oil Pollution and Marine Ecology. 260 p. Elek Science, London.
- 5) Conover, R. J. (1971). Some relations between zooplankton and Bunker C oil in Chedabucto Bay following the wreck of the tanker Arrow. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 28, 1327-1330.
- 6) Forrester, W. D. (1971). Distribution of suspended oil particles following the grounding of the tanker Arrow. *J. Mar. Res.* 29, 151-170.

- 7) Poirier, O. A. and Thiel, G. A. (1941). Deposition of free oil by sediments settling in sea water. *Bull. America Assoc. Petrol. Geologists* **25**, 2170-2180.
- 8) 日高・宇田共訳 (1973). トレーキャニオン号海難による海洋汚染と生物環境. 229 p. 日高海洋科学振興財団.
- 9) 各務泰道・鈴木孝太郎・伊勢一夫・馬場利一 (1971). 含油廃水処理におけるモンモリロナイトの利用に関する研究. *公害資源研彙報* **4**, 17-23.
- 10) Whitehouse, U. G., Jefferey, L. M. and Debbrecht, J. D. (1960). Differential settling tendencies of clay minerals in saline water. p. 1-79. In Swineford, A. (ed.), *Clays and Clay Minerals. Proceedings of the Seventh National Conference on Clay and Clay Minerals*. 369p. Pergamon Press.
- 11) Fair, G. M. and Geyer, J. C. (1954). *Water Supply and Waste-Water Disposal*. 973 p. John Wiley & Sons, New York.
- 12) Nomitsu, T. and Takegami, T. (1937). Studies on marine deposits. 1. On the action of sea-salts upon the sedimentation of fine mud. *Rec. Oceanogr. Works Japan* **9**, 1-25.
- 13) Ronald L. Kolpack (ed.) (1971). Biological and oceanographical survey of the Santa Barbara Channel oil spill 1969-1970. Volume I physical, chemical and geological studies. University of Southern California.
- 14) 13) に同じ.
- 15) 3) に同じ.
- 16) 鳥羽良明 (1961). 海面における気泡の破裂による海水滴の生成について III. 風洞水槽による研究 (要報). *日本海洋学会誌* **17**, 169-178.